

(11)Publication number : 09-278928
(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C08J 9/36
B01J 35/02
C08J 7/00
C08J 7/00
C08J 7/06

(21)Application number : 08-086631 (71)Applicant : NITTO DENKO CORP
(22)Date of filing : 09.04.1996 (72)Inventor : SAKURAMOTO TAKAFUMI
URAIRI MASAKATSU
SUGIMOTO MASAKAZU
DOMOTO TADANORI

(54) FUNCTIONAL POROUS RESIN FILM AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a functional porous resin film capable of effectively utilizing a photocatalytic action and an antibacterial action and also sustaining the effects for a long period of time by firmly binding photocatalyst particles and/or antibacterial particles to the surface of pores of the porous resin film, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This functional porous resin film is obtained by fixing photocatalys particles and/or antibacterial particles directly or though a layer of metal oxide fine particles to the surface of pores of the porous resin film having OH and COOH groups formed by treatment of electric discharge or irradiation of ultraviolet rays. The functional porous resin film, thus obtained, can be used for a material for decomposing and cleaning a polluting substance in the air or water, and e.g. can be used for capturing various bacteria in the air or water as a filter and sterilizing the bacteria or suppressing the propagation of the bacteria by a photo-irradiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The functional porosity resin film characterized by fixing the pore front face of the porosity resin film to which - OH radical and -COOH radical were given by electrodischarge treatment or UV irradiation processing to the photocatalyst particle and/or the antibacterial particle.

[Claim 2] The functional porosity resin film characterized by fixing the particle layer front face of the metallic oxide formed in the pore front face of the porosity resin film to which - OH radical and -COOH radical were given by electrodischarge treatment or UV irradiation processing to the photocatalyst particle and/or the antibacterial particle.

[Claim 3] The functional porosity resin film according to claim 2 with which the particle layer front face of a metallic oxide consists of a metallic oxide which has - OH radical.

[Claim 4] The manufacturing method of the functional porosity resin film characterized by consisting of the first process which carries out hydrophilization processing of the pore front face of a porosity resin film by electrodischarge treatment or UV irradiation processing, and gives - OH radical and -COOH radical, and the second process fixed to the pore front face in a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle.

[Claim 5] The manufacturing method of the functional porosity resin film characterized by to consist of the first process which carries out hydrophilization processing of the pore front face of a porosity resin film by electrodischarge treatment or UV-irradiation processing, and gives - OH radical and -COOH radical, the second process which hydrolysis and the condensation polymer of a metal alkoxide is made to exist in the pore front face, dries, and forms the particle layer of a metallic oxide, and the third process fixed to the particle layer front face in a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle.

[Claim 6] The first process which carries out hydrophilization processing of the pore front face of a porosity resin film by electrodischarge treatment or UV irradiation processing, and gives - OH radical and -COOH radical, The second process which hydrolysis and the condensation polymer of a metal alkoxide are made to exist in the pore front face, dries, and forms the particle layer of a metallic oxide, The manufacturing method of the functional porosity resin film characterized by consisting of the third process which carries out hydrophilization processing of the particle front face, and gives - OH radical, and the fourth process fixed to the particle layer front face in a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle.

[Claim 7] The manufacturing method of the functional porosity resin film according to claim 6 to which the third process to which hydrophilization of the particle front face of a metallic oxide is carried out is characterized by giving - OH radical by processing chosen from UV irradiation, ozonization, acid treatment, and ARUKA *****.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the functional porosity resin film with which the photocatalyst particle and/or the antibacterial particle are formed in the pore front face of a porosity resin film.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that the so-called photocatalysis which acts on the organic substance or a microorganism etc. which the electron excited by titanium oxide absorbing light as a photocatalyst particle has approached from the former, performs the oxidation and is decomposed is shown. It is well-known by JP,6-315614,A, JP,7-265714,A, etc. to make an inorganic substance or the organic substance support the particle which shows such a photocatalyst operation, and to use it. moreover, the polymeric materials which there is a problem that the organic substance itself to support oxidizes, and have antioxidative activity for the strong oxidizing power of titanium oxide in order to make the organic substance support a photocatalyst particle — it compares and the ingredient like ** polytetrafluoroethylene is selected.

[0003] A photocatalyst operation of titanium is realized when titanium oxide and the matter which oxidizes contact directly. That is, the molecule which contacts directly on the surface of titanium oxide oxidizes with a photocatalyst, and decomposes, or changes to other matter. The application of the ingredient which disassembles and purifies the inside of air or an underwater pollutant for the reason, a sterilization ingredient, etc. is examined. In this case, in order to demonstrate the effectiveness of titanium oxide to max, it is desirable to exist in the front face of the matter supported as much as possible. On the other hand, although it is an antimicrobial agent, the zeolite with antibacterial effectiveness etc. is known. The operation is an inorganic system antimicrobial agent containing antibacterial metals, such as silver, copper, and zinc.

[0004] The particle and the antibacterial particle which show the above photocatalyst operation are used together and used in many cases. In order to make the most of a photocatalyst operation or an antibacterial action, it is obvious to enlarge surface area of the support containing a photocatalyst particle or an antibacterial particle. In above-mentioned JP,6-315614,A, the layer of titanium oxide is prepared on a film base material, and a device which titanium oxide moreover arranges on the surface of support as much as possible is made. However, the effectiveness of titanium oxide is limited only on the surface of a film in this case, things are clear and only the matter which contacted on the surface of the film receives an oxidation catalyst operation. As an approach of improving the fault of such a conventional technique, although there is the approach of using a porosity thermoplasticity film with large surface area as support, and applying and sinking in a photocatalyst particle or an antibacterial particle, combining a photocatalyst particle or an antibacterial particle with the porosity thermoplasticity film of a non-adhesive property has dedropping and a cone fault, even if it is not easy and is established.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the functional porosity resin film which is made to combine a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle with the pore front face of a porosity resin film firmly, can use the photocatalyst operation and antibacterial action effectively, moreover continues at a long period of time, and can maintain effectiveness, and its manufacturing method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention fixes a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle to the pore front face of the porosity resin film to which - OH radical and -COOH radical were given by electrodischarge treatment or UV irradiation processing. Moreover, in order not to contact a photocatalyst particle on a porosity resin film directly, and in order to raise fixable, it is desirable to fix a photocatalyst particle and/or an antibacterial particle to the particle layer front face of the metallic oxide formed in the pore front face of the porosity resin film to which - OH radical and -COOH radical were given by electrodischarge treatment or UV irradiation processing. Furthermore, in order to make more uniform fixing of a photocatalyst particle or an antibacterial particle attain, it is more desirable to consider as the condition of carrying out hydrophilization processing of the front face of a metallic-oxide particle, and having - OH radical.

[0007] Thus, the obtained functional porosity resin film can be used for the application of the ingredient which disassembles and purifies the inside of air, or an underwater pollutant, a sterilization ingredient, etc., for example, can be used for mainly supplementing with underwater various bacilli among air as a filter, and controlling propagation of sterilization or a bacillus by carrying out an optical exposure.

[0008]

[Embodiment of the Invention] As a porosity resin film which can be used for this invention Others [polyethylene / polysulfone, a polyamide, polyimide, polypropylene, and], Polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), A tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), The hydrophobic fluororesin film which consists of a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer (ETFE), polychlorotrifluoroethylene resin (CTFE), etc. is used. 1-200 micrometers in thickness, 0.01-5 micrometers of apertures The film which the film which has a 0.1-1-micrometer aperture especially is used suitably, and can give permeability or water permeability is desirable. Especially, points, such as chemical resistance and thermal resistance, to PTFE is desirable, and can use both a burned product or a non-burned product.

[0009] In addition, a porosity resin film can be obtained by various approaches. For example, a PTFE film can be obtained by the extending method indicated by JP,58-25332,B, JP,51-18991,B, JP,42-13560,B, etc. or the approach using the frothing agent indicated by JP,42-4974,B. In this invention the first desirable down stream processing on the above-mentioned porosity resin film UV irradiation Or low-temperature plasma electrodischarge treatment using gas, such as H₂, O₂, Ar, CO₂, Air, and H₂ O, is

performed. The value of O/C detected by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) is made to increase compared with processing before. Moreover, -OH radical (3400-3500cm⁻¹) and -COOH radical (1700cm⁻¹ neighborhood) which are detected by FT-IR (Fourier transform mold infrared absorption spectrometry) are made to increase. Association with the hydrolysis and the condensation polymer of the joint metallurgy group alkoxide of a photocatalyst particle or an antibacterial particle in the following process is chemical more strengthened.

[0010] When the first down stream processing is low-temperature plasma electrodischarge treatment, although based also on the type of gas to be used, it is usually good to irradiate under the conditions of 0.5 to 50 W-sec/cm², gas total pressure 0.01 - 10torr. Moreover, although it is based also on the compound which is contacted on a film and used as a hydrophilization adjuvant at the time of an exposure when the first down stream processing is UV irradiation, they are usually ultraviolet rays with a wavelength of 150-270nm 6 J/cm² It is 6 - 500 J/cm² preferably above. It is good to irradiate with energy intensity. Compounds, such as an aluminum hydroxide, a boric acid, ammonium pentaborate, a lithium hydroxide, a calcium hydroxide, a barium hydroxide, aluminum ethoxide, formic acid, and an acetic acid, can be used as a hydrophilization adjuvant. In this invention, it is desirable that it is the water solution of the aluminium compound which the water solution of these compounds is used preferably and has especially a hydrophilic group, a boron compound, or a lithium compound. Moreover, in order to raise the solubility of a solute, alkali salt, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, may be added.

[0011] In this case, although ultraviolet rays are irradiated where the above-mentioned compound is contacted on a porosity resin film, it is good to contact the water solution of the above-mentioned compound so that a porous internal organization chart side may be permeated by sinking in, spreading, etc. 270nm or less has [the photon energy with which reforming cuts C-F association as the ultraviolet-rays light source that what is necessary is just one photon or the thing cut with two photons although it is little about C-F association (539 kJ/mol) of a difficult porosity fluororesin film, for example] desirable wavelength. However, since the absorption of light according [wavelength] to short ** past ** and a film is strong, it is hard coming to reach sufficient energy for photochemical reaction to arise in the film thickness direction. Therefore, it is desirable that they are the ultraviolet rays whose wavelength is 150-270nm. Although the ultraviolet-rays light source can use a low-pressure mercury lamp, a high-pressure mercury lamp, an YAG laser (4 time wave), a metal halide lamp, an excimer lamp, etc., especially a low-pressure mercury lamp (wavelength of 185nm, 254nm) and an excimer lamp (wavelength of 222nm) are desirable.

[0012] By irradiating the ultraviolet rays from this light source, C-F association (539 kJ/mol) of a porosity fluororesin film is cut. Under the present circumstances, when binding energy with a fluorine atom makes the atom beyond C-F association (539 kJ/mol) exist, it combines with said atom and the trap of the cut fluorine atom is carried out. A fluorine atom can obstruct the recombination between C-F because electronegativity makes an atom smaller than a carbon atom (electronegativity: 2.5) exist with 4.0 since it is large. Moreover, since the binding energy is higher than C-F association, association with the atom and fluorine atom is [re-] hard to be cut. Therefore, even if it is a porosity fluororesin film, some fluorine atoms can be permuted by the hydrophilic group. The processing by this UV irradiation is applicable like other porosity resin films.

[0013] The hydrophilic group which has C-O association of C-OH, C-COOH, C-O-C, etc. is introduced into the principal chain, the surface side chain, or surface end of a polymer of a porosity resin film by this first down stream processing. the porosity resin film obtained by the above energy exposure processing — XPS — in law, -OH radical (3400-3500cm⁻¹) and -COOH radical (1700cm⁻¹ neighborhood) which increase from O/C value's processing before, and are detected by the FT-IR method increase The following effectiveness shows up.

** The wettability to the photocatalyst particle of a film or antibacterial particle dispersion liquid, and hydrolysis and the condensation polymer solution of a metal alkoxide improves.

** By using C-OH radical and a C-COOH radical as a nucleus, hydrolysis and the condensation polymer of a metal alkoxide carry out firm and stable association by covalent bond or hydrogen bond, and forms a metallic-oxide particle by desiccation after that.

[0014] Next, the method of forming for strengthening more degradation prevention of the porosity resin film by the photocatalyst and fixing of a photocatalyst particle or an antibacterial particle of a metallic-oxide particle is shown. The alkoxide of the various metals expressed with general formula; R₁ nM(OR₂) m-n (an alkyl group and M of the inside of a formula, R₁, and R₂ are integers from which a metal and m become the valence of Metal M and n becomes 0 ≤ n ≤ m - 1) is contained in the metal alkoxide for which it comes to carry out condensation polymerization, and hydrolysis and the condensation polymer of a metal alkoxide use [hydrolysis and] a metal alkoxide with a proper means here. 11 sorts of alkoxides of following a-k whose metals M are silicon, barium, boron, calcium, a lithium, magnesium, aluminum, titanium, tin, zinc, and a zirconium are mentioned to the alkoxide used as n = 0, i.e., an alkoxide without the alkyl group coupled directly with Metal M, (henceforth a non-alkyl metal alkoxide) among the above-mentioned general formula.

a) A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, Silicon alkoxide b barium diethoxide, such as tetra-butoxysilane and a tetra-phenoxy silane, Barium alkoxide c trimethoxy boranes, such as barium diisopropoxide and barium-n-butoxide, TORIE — an ibis — boron alkoxide d cull SHIUMUJI ethoxide, such as a crimp run and tri-isopropoxyborane, — Lithium alkoxide f magnesium JIETOKISHIDO, such as calcium alkoxide e lithium methoxides, such as calcium diisopropoxide, Magnesium alkoxide g aluminum trimethoxide, such as magnesium diisopropoxide, Aluminum NIUMUTORI ethoxide, aluminum TORIISO propoxide, Aluminum tree n-butoxide, aluminum tree sec-butoxide, Aluminum alkoxide h tetra-ethoxy tin, such as aluminum tree tert-butoxide, Zinc alkoxide j zirconium tetra-ethoxide, such as tin alkoxide i diethoxy zinc, such as tetra-isopropoxy tin and tetra-n-butoxy tin, It adds to the alkoxide used as n = 0 of the zirconium alkoxide above, such as zirconium tetra-isopropoxide and zirconium tetra-n-butoxide. The alkoxide used as n ≥ 1, i.e., an alkoxide with the alkyl group coupled directly with Metal M, (henceforth an alkyl metal alkoxide) can be used. As this alkyl metal alkoxide, trimethoxy methylsilane, a TORIETOKISHI ethyl silane trimethoxy phenylsilane, a TORIETOKI CIF enyl silane, dimethoxy dimethylsilane, diethoxy dimethylsilane, etc. are mentioned. In addition, the 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane which has a glycidyl group at the end, such as 3-aminopropyl diethoxy methylsilane which has an amino group at the end, 3-(2-aminoethyl aminopropyl) trimethoxysilane, and 3-(2-aminoethyl aminopropyl) dimethoxymethylsilane, diethoxy-3-glycidoxypropylmethylsilane, etc. can also use for an end the hydroxypropyl trimethoxysilane which has a hydroxy group as alkoxides other than the above-mentioned general formula.

[0015] In order to carry out a metal alkoxide hydrolysis and condensation polymerization, it is good to add inorganic or organic an acid and a base. Generally, as an inorganic acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, etc. are used, and an acetic acid, formic acid, oxalic acid, etc. are used as an organic acid. Ammonia, the organic amino compound, etc. are used as a base. A reaction is [that what is necessary is to make water, an acid alkali, etc. mix in the organic solvent diluent of a metal alkoxide, and just to agitate at a room temperature] controllable to arbitration at concentration, time amount, and temperature. Although condensation progresses with time amount by air-drying and carrying out stoving of hydrolysis and the condensation polymer of the metal

alkoxide which reacted after sinking into film pore and it becomes a metallic oxide, it can be made to combine with a film pore front face firmly by making it dry at 80–150 degrees C preferably below the heat-resistant temperature of the resin film used above 50 degrees C. Moreover, since the particle of a metallic oxide joins together by using as a nucleus – OH radical and –COOH radical which were scattered on the pore front face, the external surface of pore is covered, blinding is not started and there are few falls of penetrable ability.

[0016] It is desirable that the porosity resin film mass after the formation to the porosity resin film mass in front of the rate of a mass ratio of the particle of a metallic oxide, i.e., formation of this particle, is 1.05–1.35 in general in this invention. although the range of a desirable value changes with a void content and apertures — this — if hydrophilization is inadequate in a ratio being 1.05 or less and 1.35 is exceeded, the blinding in pore will arise, permeability will fall, and when this blinding arises further, in hydrophilization processing, the interior of a film will become is hard to be carried out. In this invention, it is [process / sinking-in] good in a multiple-times line. Particle formation can be controlled and permeability can be highly maintained because this uses the low-concentration liquid of the hydrolysis and the condensation polymer of a metal alkoxide. The concentration of a metal alkoxide is 3 – 7% more preferably 10% or less 20% or less. It becomes it easy to produce the blinding in pore to be high concentration.

[0017] Next, in order to make more uniform fixing of a photocatalyst particle or an antibacterial particle attain, hydrophilization downstream processing is performed for the front face of a metallic-oxide particle layer. A pore front face is semantics including the front face and internal organization chart side which constitute porosity, and the part by which hydrophilization is carried out according to this hydrophilization processing is the particle front face of not only a film front face but the metallic oxide formed in the interior of pore here. On the occasion of hydrophilization processing, hydrophilization of the processing which introduces – OH radical into the particle of a metallic oxide can be carried out and carried out as well as the first down stream processing by the ozonization in UV irradiation or atmospheric air, acid treatment, and alkali treatment. As the above-mentioned acid, fluoric acid etc. can use NaOH, KOH, ammonia, etc. suitably as alkali.

[0018] As for the particle which causes a photocatalyst operation, TiO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , CdS, CdSe, SrTiO_3 , etc. are illustrated. For example, titanium oxide is the titanium oxide powder of an anatase mold, and is 0.01–1 micrometer preferably the particle size of 0.001–5 micrometers. It immerses and dries and the dispersion liquid or sol liquid of these particles is fixed to said processed porosity resin film on a film pore front face. Moreover, the particle diameter to fix is suitably chosen by the aperture of the porosity film to be used. If particle diameter is large, it cannot be established to the interior of a porosity film. as particle diameter — 1/of the aperture of a porosity film — it is 1/10 or less preferably five or less.

[0019] Electrodischarge treatment or by carrying out UV irradiation processing, the wettability of a porosity resin film of dispersion liquid or sol liquid improves, and it can be fixed to a porosity resin film in the particle which has a photocatalyst operation at homogeneity. When the particle which has a photocatalyst operation adheres to a porosity resin film directly, after producing degradation of resin and, forming a metallic-oxide particle layer in the pore front face of a porosity resin film preferably on the other hand, it is good to fix the particle which has a photocatalyst operation. Moreover, if hydrophilization processing of the metallic-oxide particle layer is carried out further, dispersion liquid or sol liquid will be smeared, a sex will improve, and uniform fixing of a particle which has a photocatalyst operation will be attained. Generally singles, such as water, a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, or a mixed solvent is used for dispersion liquid or sol liquid.

[0020] As an antibacterial particle, composition or the natural zeolite of a high silica zeolite, a soda light, mordenite, etc., and a compound with the metal ion chosen from Ag, Cu, Zn, Hg, Sn, Pb, Ti, etc. are illustrated. In addition, metallic compounds, such as a metal, silica gel, a ceramic, and phosphate, are illustrated. These powder as well as a photocatalyst particle is used as particle dispersion liquid, and needs the same selection as a photocatalyst particle also about particle size. a photocatalyst particle and an antibacterial particle are independent — or it can use together and use. When using together, the mixed liquor of a photocatalyst particle and an antibacterial particle may be fixed, or you may make it established independently, respectively.

[0021]

[Effect of the Invention] Since – OH radical and –COOH radical are given to the pore front face of a porosity resin film by electrodischarge treatment or UV irradiation processing, the wettability of the functional porosity resin film of this invention to the dispersion liquid of a photocatalyst particle and an antibacterial particle can improve, and the pore front face of the above-mentioned processing can fix a particle to stability. Moreover, to the pore front face of the above-mentioned processing, the wettability of the hydrolysis and the condensation polymer solution of a metal alkoxide is also good, and the particle layer of the metallic oxide combined firmly chemically can be formed. By being able to achieve the function of the degradation prevention by the photocatalyst of a porosity resin film, and carrying out hydrophilization processing of the front face of the above-mentioned particle layer, fixable [the particle layer's of this metallic oxide / of a photocatalyst particle and an antibacterial particle] improves, and uniform fixing of it is attained. Moreover, established ** can do a photocatalyst particle and an antibacterial particle, without producing the blinding in the pore of a porosity resin film by using permeability or a permeable porosity resin film according to this invention. Therefore, can process making the inside of air, or an underwater pollutant flow using permeability or a permeable function, the contact opportunity to a photocatalyst particle and an antibacterial particle is made to increase, and efficient processing is attained.

[0022]

[Example] This invention is concretely explained using an example below. In addition, that it is in a sentence with the section means the weight section.

it was immersed in the inside of a methanol, and underwater every [10] one by one, the example 1 polytetrafluoroethylene (PTFE) porosity film (the NITTO DENKO CORP. make, a trade name NTF1122, 0.2 micrometers of nominal apertures) was immersed in 4.1 more% of the weight of the boric-acid water solution for 10 minutes, and the boric-acid water solution was infiltrated into pore. After carrying out UV irradiation to this film for 30 minutes with the low-pressure mercury lamp (OAK CO., LTD. make; VUV-65B-22-21, wavelength of 185nm, and 254nm) of output 650W, it washed and was air-dry with pure water. Although it was F/C=2.0 and O/C=0.01 before processing when this film was analyzed by the XPS method, after processing were F/C=1.6 and O/C=0.43, the ratio of F decreased and O was increasing them. In Fourier transform infrared spectrophotometry, – OH radical ($3400\text{--}3500\text{cm}^{-1}$) and –COOH radical (1700cm^{-1}) existed. The sol liquid (particle size; 20nm, alcohol and a water solution, solid content; 10%) of a titanium dioxide was sunk into this film, and it was made to dry at 150 degrees C for 30 minutes. After desiccation, when the gravimetry was performed, 15% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.

[0023] It was immersed in the tetra-ethoxy silane sol solution (it is left after adjustment for 24 hours in the tetra-ethoxy silane 15 section, the isopropyl alcohol 450 section, the water 5 section, and the hydrochloric-acid 0.01 section), and the PTFE porosity film which was used in the example 2 example 1 and which carried out UV irradiation processing was dried for 5 minutes at 100 degrees

- C. This immersion process was repeated 5 times and the titanium dioxide was fixed by the same actuation as an example 1 except having formed the silica in the pore front face of a porosity film. After desiccation, when the gravimetry was performed, 15% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.
- [0024] It was immersed in the tetra-ethoxy silane sol solution (it is left after adjustment for 24 hours in the tetra-ethoxy silane 15 section, the isopropyl alcohol 450 section, the water 5 section, and the hydrochloric-acid 0.01 section), and the PTFE porosity film which was used in the example 3 example 1 and which carried out UV irradiation processing was dried for 5 minutes at 100 degree C. This immersion process was repeated 5 times, the silica was formed in the pore front face of a porosity film, and, subsequently hydrophilization processing of this film was carried out. In order to carry out hydrophilization processing of this film, again, in borated water, after carrying out UV irradiation for 20 minutes with the same low-pressure mercury lamp as an example 1, it washed and was air-dry with pure water, and the hydrophilization processing film was obtained. When decompressed the transparency side to 23.5cmHg(s), pure water was made to penetrate using this hydrophilic film and the pure-water transmission rate was measured, they were 9.7 mL/cm² / min. It is film 1cm² in this condition. After performing pure-water filtration of 10l. of hits, moisture was once removed for the film for 15 minutes at 60 degrees C in drawing and an oven. And when it set in the filter again and pure water was filtered on the above and these conditions, the pure-water transmission rate did not change but it was checked that hydrophilization is carried out. When this pure-water transmission rate was unsettled (pure-water transmission rate which permuted by pure water and was measured after making it humid in alcohol), it was 93%, and the mass ratio was 1.20. this hydrophilic film -- XPS -- when analyzed by law, 5% of O originated in the OH radical by F/C=1.2, O/C=0.61, and Si/C=0.20. Moreover, by Fourier transform infrared spectrophotometry, as for this hydrophilic film, - OH radical (3400-3500cm⁻¹) and -COO⁻ radical (1700cm⁻¹ neighborhood) existed. The sol liquid (particle size; 50nm, alcohol and a water solution, solid content;10%) of a titanium dioxide was sunk into this film, and it was made to dry at 150 degrees C for 30 minutes. After desiccation, when the gravimetry was performed, 18% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.
- [0025] It was immersed in the tetra-ethoxy silane sol solution (it is left after adjustment for 24 hours in the tetra-ethoxy silane 15 section, the isopropyl alcohol 450 section, the water 5 section, and the hydrochloric-acid 0.01 section), and the PTFE porosity film which was used in the example 4 example 1 and which carried out UV irradiation processing was dried for 5 minutes at 100 degree C. This immersion process was repeated 5 times, the silica was formed in the pore front face of a porosity film, and, subsequently hydrophilization processing of this film was carried out. In order to carry out hydrophilization processing of this film, it was immerse in the rare fluoric acid water solution (0.1%) for 1 minute, and hydrophilization processing was carried out. When decompressed the transparency side to 23.5cmHg(s), pure water was made to penetrate using this hydrophilic film and the pure-water transmission rate was measured, they were 8.5 mL/cm² / min. It is film 1cm² in this condition. After performing pure-water filtration of 10l. of hits, moisture was once removed for the film for 15 minutes at 60 degrees C in drawing and an oven. And when it set in the filter again and pure water was filtered on the above and these conditions, the pure-water transmission rate did not change but it was checked that hydrophilization is carried out. When this pure-water transmission rate was unsettled (pure-water transmission rate which permuted by pure water and was measured after making it humid in alcohol), it was 93%, and the mass ratio was 1.20. this hydrophilic film -- XPS -- when analyzed by law, 5% of O originated in the OH radical by F/C=1.0, O/C=0.68, and Si/C=0.21. Moreover, by Fourier transform infrared spectrophotometry, as for this hydrophilic film, - OH radical (3400-3500cm⁻¹) and -COOH radical (1700cm⁻¹ neighborhood) existed. The sol liquid (particle size; 50nm, alcohol and a water solution, solid content;10%) of a titanium dioxide was sunk into this film, and it was made to dry at 150 degrees C for 30 minutes. After desiccation, when the gravimetry was performed, 18% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.
- [0026] As an example 5PTFE porosity film, 1 micrometer (the NITTO DENKO CORP. make, trade name NTF1131) of nominal apertures was used, and also according to the approach of an example 3, the silica was formed in the pore front face of a porosity film, and, subsequently hydrophilization processing of this film was carried out. On this processed film, it was immersed and silver zeolite (particle size of 0.1 micrometers) alcoholic dispersion liquid (10 % of the weight of contents) were dried at 100 degrees C for 20 minutes. After desiccation, when the gravimetry was performed, 20% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.
- [0027] About the PTFE porosity film used in the example 6 example 1, it is CO₂. Low-temperature plasma electrodischarge treatment was carried out using gas under the conditions of 8 W-sec/cm² and gas total pressure 0.05torr. It was immersed in the aluminum ethoxide sol solution (it is left after adjustment for 24 hours in the aluminum ethoxide 12 section, the isopropyl alcohol 450 section, the water 5 section, and the hydrochloric-acid 0.01 section), and this film was dried for 5 minutes at 100 degrees C. This immersion process was repeated 5 times, the alumina was formed in the pore front face of a porosity film, subsequently to a rare fluoric acid water solution (0.1%), it was immersed for 1 minute and hydrophilization processing of this film was carried out. this hydrophilic film -- XPS -- when analyzed by law, 5% of O originated in the OH radical by F/C=1.1, O/C=0.65, and aluminum/C=0.30. Moreover, by Fourier transform infrared spectrophotometry, as for this film, - OH radical (3400-3500cm⁻¹) and -COOH radical (1700cm⁻¹) existed. The sol liquid (particle size; 50nm, alcohol and a water solution, solid content;10%) of a titanium dioxide was sunk into this film, and it was made to dry at 150 degrees C for 30 minutes. After desiccation, when the gravimetry was performed, 18% of increment in weight was seen, and it was checked that it can be established.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278928

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/36			C 0 8 J 9/36	
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
C 0 8 J 7/00	3 0 3		C 0 8 J 7/00	3 0 3
	3 0 4			3 0 4
7/06			7/06	Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-86631

(22) 出願日 平成8年(1996)4月9日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 櫻本 孝文

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 浦入 正勝

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 杉本 正和

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性多孔質樹脂フィルム及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、多孔質樹脂フィルムの細孔表面に光触媒粒子および／または抗菌性粒子を強固に結合させて、その光触媒作用及び抗菌作用を効果的に利用でき、しかも長期に亘って効果を持続しうる機能性多孔質樹脂フィルム及びその製造法を提供することにある。

【解決手段】放電処理または紫外線照射処理により－OH基および－COOH基を付与された多孔質樹脂フィルムの細孔表面に、直接又は金属酸化物の微粒子層を介して光触媒粒子および／または抗菌性粒子を定着させる。このようにして得られた機能性多孔質樹脂フィルムは、空气中或いは水中の汚染物質を分解し浄化する材料や殺菌材料等の用途に用いることができ、例えばフィルターとして空气中、及び主に水中の種々の菌を補足し、光照射することにより殺菌または菌の繁殖を抑制するのに用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 放電処理または紫外線照射処理により—OH基および—COOH基を付与された多孔質樹脂フィルムの細孔表面に、光触媒粒子および／または抗菌性粒子が定着されていることを特徴とする機能性多孔質樹脂フィルム。

【請求項2】 放電処理または紫外線照射処理により—OH基および—COOH基を付与された多孔質樹脂フィルムの細孔表面に形成された金属酸化物の微粒子層表面に、光触媒粒子および／または抗菌性粒子が定着されていることを特徴とする機能性多孔質樹脂フィルム。

【請求項3】 金属酸化物の微粒子層表面が—OH基を有する金属酸化物からなる請求項2記載の機能性多孔質樹脂フィルム。

【請求項4】 多孔質樹脂フィルムの細孔表面を放電処理または紫外線照射処理により親水化処理して—OH基および—COOH基を付与する第一工程と、その細孔表面に光触媒粒子および／または抗菌性粒子を定着する第二工程とからなることを特徴とする機能性多孔質樹脂フィルムの製造法。

【請求項5】 多孔質樹脂フィルムの細孔表面を放電処理または紫外線照射処理により親水化処理して—OH基および—COOH基を付与する第一工程と、その細孔表面に金属アルコキシドの加水分解・縮重合物を存在させて乾燥し金属酸化物の微粒子層を形成する第二工程と、その微粒子層表面に光触媒粒子および／または抗菌性粒子を定着する第三工程とからなることを特徴とする機能性多孔質樹脂フィルムの製造法。

【請求項6】 多孔質樹脂フィルムの細孔表面を放電処理または紫外線照射処理により親水化処理して—OH基および—COOH基を付与する第一工程と、その細孔表面に金属アルコキシドの加水分解・縮重合物を存在させて乾燥し金属酸化物の微粒子層を形成する第二工程と、その微粒子層表面を親水化処理して—OH基を付与する第三工程と、その微粒子層表面に光触媒粒子および／または抗菌性粒子を定着する第四工程とからなることを特徴とする機能性多孔質樹脂フィルムの製造法。

【請求項7】 金属酸化物の微粒子層表面を親水化させる第三工程が、紫外線照射、オゾン処理、酸処理およびアルカリ処理から選ばれる処理により、—OH基を付与することを特徴とする請求項6記載の機能性多孔質樹脂フィルムの製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質樹脂フィルムの細孔表面に、光触媒粒子および／または抗菌性粒子が形成されている機能性多孔質樹脂フィルムに関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来から光触媒粒子として酸化チタンは、

光を吸収して励起された電子が、近づいてきた有機物あるいは微生物などに作用して酸化作用を行い分解する、所謂光触媒反応を示すことが知られている。このような光触媒作用を示す粒子を無機物、あるいは有機物に担持させて、利用することが例えば特開平6-315614号、特開平7-265714号などにより公知である。また光触媒粒子を有機物に担持させるには、酸化チタンの強い酸化力のために、担持する有機物自身が酸化されるという問題があり、抗酸化力を持つ高分子材料、例えばポリテトラフルオロエチレンのごとき材料が選定される。

【0003】 チタンの光触媒作用は、酸化チタンと酸化される物質が直接接触することにより実現する。即ち酸化チタンの表面に直接的に接触する分子が光触媒により酸化され分解したり他の物質へと変化する。その為空气中或いは水中の汚染物質を分解し浄化する材料や殺菌材料等の用途が検討されている。この場合、酸化チタンの効果を最大に発揮するためには、できるだけ担持される物質の表面に存在することが望ましい。一方、抗菌剤であるが、抗菌効果を持つ、ゼオライトなどが知られている。その作用は銀、銅、亜鉛などの抗菌性金属を含有する無機系抗菌剤である。

【0004】 以上の光触媒作用を示す粒子と抗菌性粒子は併用して用いられる場合が多い。光触媒作用あるいは抗菌作用を最大限に利用するためには、光触媒粒子あるいは抗菌粒子を含んだ担持体の表面積を大きくすることは自明のことである。上記の特開平6-315614号ではフィルム基材上に酸化チタンの層を設け、しかも酸化チタンができるだけ担持体の表面に配置するような工夫がなされている。しかしこの場合酸化チタンの効果はフィルムの表面にのみ限定されことは明らかであり、フィルムの表面に接触した物質のみが酸化触媒作用を受ける。このような従来技術の欠点を改良する方法として、表面積の大きい多孔質熱可塑性フィルムを担持体として用い、光触媒粒子あるいは抗菌粒子を塗布・含浸する方法があるが、非接着性の多孔質熱可塑性フィルムに光触媒粒子あるいは抗菌粒子を結合することは容易でなく、また定着したとしても脱落しやすい欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、多孔質樹脂フィルムの細孔表面に光触媒粒子および／または抗菌性粒子を強固に結合させて、その光触媒作用及び抗菌作用を効果的に利用でき、しかも長期に亘って効果を持続しうる機能性多孔質樹脂フィルム及びその製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、放電処理または紫外線照射処理により—OH基および—COOH基を付与された多孔質樹脂フィルムの細孔表面に、光触媒粒子および／または抗菌性粒子を定着させたものである。

また、光触媒粒子を直接、多孔質樹脂フィルムと接触させないため及び定着性を向上させるために、放電処理または紫外線照射処理により-OH基および-COOH基を付与された多孔質樹脂フィルムの細孔表面に形成された金属酸化物の微粒子層表面に光触媒粒子および/または抗菌性粒子を定着させるのが好ましい。さらに、光触媒粒子あるいは抗菌性粒子のより均一な定着を達成させるために、金属酸化物微粒子の表面を親水化処理して-OH基を有する状態としておくのがより好ましい。

【0007】このようにして得られた機能性多孔質樹脂フィルムは、空气中或いは水中の汚染物質を分解し浄化する材料や殺菌材料等の用途に用いることができ、例えばフィルターとして空气中、及び主に水中の種々の菌を補足し、光照射することにより殺菌または菌の繁殖を抑制するのに用いることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用しうる多孔質樹脂フィルムとしては、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレンの他、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)等からなる疎水性フッ素樹脂フィルムが使用され、厚さ1~200 μ m、孔径0.01~5 μ m、特に0.1~1 μ mの孔径を有するフィルムが好適に用いられ、通気性または透水性を付与しうるフィルムが好ましい。特に耐薬品性、耐熱性等の点からPTFEが好ましく、焼成品もしくは未焼成品の何れも使用しうる。

【0009】なお、多孔質樹脂フィルムは種々の方法で得ることができる。例えば、PTFEフィルムは特公昭58-25332号公報、特公昭51-18991号公報、特公昭42-13560号公報等に記載された延伸法、あるいは特公昭42-4974号公報に記載された起泡剤を用いる方法等によって得ることができる。本発明において好ましい第一処理工程は、上記の多孔質樹脂フィルムに紫外線照射または、 H_2 、 O_2 、Ar、 CO_2 、Air、 H_2O 等のガスを用いた低温プラズマ放電処理を施して、XPS(X線光電子分光法)により検知されるO/Cの値を処理前に比べて増加させ、またFT-IR(フーリエ変換型赤外吸収法)により検知される-OH基(3400~3500 cm^{-1})および-COOH基(1700 cm^{-1} 付近)を増加させ、次の工程における光触媒粒子や抗菌性粒子の結合や金属アルコキシドの加水分解・縮重合物との結合を化学的により強固とするものである。

【0010】第一処理工程が低温プラズマ放電処理の場合、使用するガス種にもよるが通常、0.5~50W・

sec/ cm^2 、ガス全圧0.01~10torrの条件下で照射するのがよい。また、第一処理工程が紫外線照射の場合、照射時にフィルムに接触させて親水化補助剤として用いる化合物にもよるが、通常波長150~270nmの紫外線を6J/ cm^2 以上、好ましくは6~500J/ cm^2 のエネルギー強度で照射するのがよい。水酸化アルミニウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、アルミニウムエトキシド、蟻酸、酢酸等の化合物を親水化補助剤として用いることができる。本発明においては、これら化合物の水溶液が好ましく用いられ、特に親水基を有するアルミニウム化合物、ホウ素化合物またはリチウム化合物の水溶液であることが好ましい。また、溶質の溶解度を上げるために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ塩を添加してもよい。

【0011】この場合、上記化合物を多孔質樹脂フィルムに接触させた状態で紫外線が照射されるが、上記化合物の水溶液を含浸、塗布などにより多孔質の内部組織表面に浸透するように接触させるのがよい。紫外線光源としては、例えば改質が困難な多孔質フッ素樹脂フィルムのC-F結合(539kJ/mol)を1光子または少量ではあるが2光子で切断するものであればよく、C-F結合を切断するフォトンエネルギーは、波長が270nm以下が好ましい。しかし、波長が短かすぎるとフィルムによる光の吸収が強いので、光化学反応が生じるための十分なエネルギーがフィルム厚さ方向に達しにくくなる。従って、波長が150~270nmの紫外線であることが好ましい。紫外線光源は低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、YAGレーザ(4倍波)、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることができるが、特に低圧水銀ランプ(波長185nm、254nm)、エキシマランプ(波長222nm)が好ましい。

【0012】かかる光源からの紫外線を照射することにより、多孔質フッ素樹脂フィルムのC-F結合(539kJ/mol)を切断する。この際、フッ素原子との結合エネルギーがC-F結合(539kJ/mol)以上の原子を存在させることにより、切断されたフッ素原子は前記原子と結合し、トラップされる。フッ素原子は電気陰性度が4.0と大きいので、炭素原子(電気陰性度:2.5)より小さい原子を存在させることでC-F間の再結合を阻むことができる。また、その原子とフッ素原子との結合は、その結合エネルギーがC-F結合より高いので、再切断されにくい。従って、多孔質フッ素樹脂フィルムであってもフッ素原子の一部を親水基と置換することができる。この紫外線照射による処理は、他の多孔質樹脂フィルムにも同様に適用することができる。

【0013】かかる第一処理工程により、表面の多孔質樹脂フィルムのポリマーの主鎖、側鎖或いは末端にC-OH、C-COOH、C-O-C等のC-O結合を有す

る親水基が導入される。以上のエネルギー照射処理により得られる多孔質樹脂フィルムは、XPS法において、 O/C 値が処理前より増加し、またFT-IR法によって検知される $-OH$ 基 ($3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) および $-COOH$ 基 (1700 cm^{-1} 付近) が増加し、次の効果が現れる。

①フィルムの光触媒粒子或いは抗菌性粒子分散液及び金属アルコキシドの加水分解・縮重合物溶液に対する濡れ性が向上する。

② $C-OH$ 基、 $C-COOH$ 基を核として、金属アルコキシドの加水分解・縮重合物が共有結合または水素結合で強固で安定な結合をし、その後乾燥により金属酸化物微粒子を形成する。

【0014】次に、光触媒による多孔質樹脂フィルムの劣化防止及び光触媒粒子や抗菌性粒子の定着をより強固にするための、金属酸化物微粒子の形成法を示す。金属アルコキシドの加水分解・縮重合物とは、金属アルコキシドを適宜の手段で加水分解・縮重合させてなるものであり、ここで用いる金属アルコキシドには、一般式： $R_1 n M (OR_2) m - n$ (式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基、 M は金属、 m は金属 M の原子価、 n は $0 \leq n \leq m-1$ となる整数である) で表される各種金属のアルコキシドが含まれる。上記の一般式中、 $n=0$ となるアルコキシド、つまり金属 M に直接結合するアルキル基を持たないアルコキシド (以下、非アルキル金属アルコキシドという) には、金属 M がシリコン、バリウム、ホウ素、カルシウム、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、チタニウム、錫、亜鉛、ジルコニウムである下記a～kの11種のアルコキシドが挙げられる。

a) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどのシリコンアルコキシド

b) バリウムジエトキシド、バリウムジイソプロポキシド、バリウム n -ブトキシドなどのバリウムアルコキシド

c) トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリエイソプロポキシボランなどのホウ素アルコキシド

d) カルシウムジエトキシド、カルシウムジイソプロポキシドなどのカルシウムアルコキシド

e) リチウムメトキシドなどのリチウムアルコキシド

f) マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジイソプロポキシドなどのマグネシウムアルコキシド

g) アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリエイソプロポキシド、アルミニウムトリー n -ブトキシド、アルミニウムトリー se -ブトキシド、アルミニウムトリー $tert$ -ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド h) テトラエトキシ錫、テトライソプロポキシ錫、テトラ n -ブトキシ錫などの錫アルコキシド

i) ジエトキシ亜鉛などの亜鉛アルコキシド

j) ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムトリエイソプロポキシド、ジルコニウムテトラ n -ブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド

上記の $n=0$ となるアルコキシドに加え、 $n \geq 1$ となるアルコキシド、つまり金属 M に直接結合するアルキル基を持つアルコキシド (以下、アルキル金属アルコキシドという) を用いることができる。このアルキル金属アルコキシドとしては、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシランなどが挙げられる。なお、上記の一般式以外のアルコキシドとして、末端にアミノ基を有する3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル) トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル) ジメトキシメチルシランなど、末端にグリシジル基を有する3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシランなど、末端にヒドロキシ基を有するヒドロキシプロピルトリメトキシシランなどを用いることもできる。

【0015】金属アルコキシドを加水分解・縮重合させるには、無機または有機の酸や塩基を加えるとよい。一般に、無機酸としては塩酸、硫酸、硝酸などが、有機酸としては酢酸、蟻酸、蔞酸などが用いられる。塩基としては、アンモニア、有機のアミノ化合物などが用いられる。金属アルコキシドの有機溶媒希釈液に水、酸、アルカリ等を混入させ室温で攪拌すればよく、濃度、時間、温度で任意に反応をコントロールする事ができる。反応した金属アルコキシドの加水分解・縮重合物をフィルム細孔に含浸した後、風乾し加熱乾燥することで時間と共に縮合が進み金属酸化物となるが、 50°C 以上で使用する樹脂フィルムの耐熱温度以下、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥させることで、フィルム細孔表面に強固に結合させることができる。また、細孔表面に散在した $-OH$ 基、 $-COOH$ 基を核として金属酸化物の微粒子が結合することから、細孔の外表面を被覆して目詰まりを起こすことがなく、透過性能の低下が少ない。

【0016】本発明では金属酸化物の微粒子の質量比率、すなわち、該微粒子の形成前の多孔質樹脂フィルム質量に対する形成後の多孔質樹脂フィルム質量が、概ね $1.05 \sim 1.35$ であるのが好ましい。空孔率、孔径により好ましい値の範囲は異なるが、該比が 1.05 以下であると親水化が不十分で、 1.35 を越えると細孔内の目詰まりが生じ透過性が低下し、さらには該目詰まりが生じることによりフィルム内部が親水化処理され難くなる。本発明では含浸工程を複数回行ってよい。これにより金属アルコキシドの加水分解・縮重合物の低濃度の液を用いることで、微粒子形成をコントロールし透過性を高く維持することができる。金属アルコキシドの濃度は 20% 以下、好ましくは 10% 以下、より好まし

くは3~7%である。高濃度であると細孔内の目詰まりが生じ易くなる。

【0017】次に、光触媒粒子あるいは抗菌性粒子のより均一な定着を達成させるために、金属酸化物微粒子層の表面を親水化処理工程を行う。ここで細孔表面とは、多孔を構成している表面及び内部組織表面を含む意味であって、この親水化処理によると親水化される部分は、フィルム表面のみならず細孔内部に形成した金属酸化物の微粒子表面である。親水化処理に際しては、第一処理工程と同じく紫外線照射、または大気中のオゾン処理、酸処理、アルカリ処理により、金属酸化物の微粒子に—OH基を導入する処理をして親水化することができる。上記の酸としてはフッ酸等、アルカリとしてはNaOH、KOH、アンモニア等を好適に用いることができる。

【0018】光触媒作用を起こす粒子はTiO₂、ZnO₂、Fe₂O₃、CdS、CdSe、SrTiO₃などが例示される。例えば酸化チタンは、アナターゼ型の酸化チタン粉末であり、粒径0.001~5μm、好ましくは0.01~1μmである。これらの粒子の分散液またはゾル液を前記処理した多孔質樹脂フィルムに浸漬・乾燥し、フィルム細孔表面に定着させる。また、定着させる粒子径は使用する多孔質フィルムの孔径により、適宜選択される。粒子径が大きいと多孔質フィルム内部まで、定着出来ない。粒子径としては、多孔質フィルムの孔径の1/5以下、好ましくは1/10以下である。

【0019】多孔質樹脂フィルムは放電処理または紫外線照射処理することにより、分散液またはゾル液の濡れ性が向上し、多孔質樹脂フィルムに均一に光触媒作用を有する粒子を定着できる。一方、光触媒作用を有する粒子が直接、多孔質樹脂フィルムに付着した場合に樹脂の劣化を生じることがあり、好ましくは多孔質樹脂フィルムの細孔表面に金属酸化物微粒子層を形成した後、光触媒作用を有する粒子を定着させると良い。また、金属酸化物微粒子層をさらに親水化処理すると、分散液またはゾル液の塗れ性が向上し、光触媒作用を有する粒子の均一な定着が可能となる。一般に分散液やゾル液には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の単一、或いは混合溶媒が使用される。

【0020】抗菌性粒子としては、高シリカゼオライト、ソーダライト、モルデナイト等の合成または天然のゼオライトと、Ag、Cu、Zn、Hg、Sn、Pb、Ti等から選ばれた金属イオンとの化合物が例示される。その他金属とシリカゲル、セラミック、リン酸塩などの金属化合物が例示される。これらの粉末も光触媒粒子と同様に粒子分散液として使用され、粒径についても光触媒粒子と同様の選択が必要である。光触媒粒子と抗菌性粒子は、単独或いは併用して用いることが出来る。併用する場合には、光触媒粒子と抗菌性粒子の混合液を定着させてもよいし、或いはそれぞれ単独に定着させてもよい。

【0021】

【発明の効果】本発明の機能性多孔質樹脂フィルムは、多孔質樹脂フィルムの細孔表面が放電処理または紫外線照射処理により—OH基および—COOH基を付与されているため、光触媒粒子および抗菌性粒子の分散液に対する濡れ性が向上し、上記処理の細孔表面に粒子を安定に定着させることが出来る。また、上記処理の細孔表面に対して、金属アルコキシドの加水分解・縮重合物溶液の濡れ性も良好で、化学的に強固に結合した金属酸化物の微粒子層を形成することができる。この金属酸化物の微粒子層は、多孔質樹脂フィルムの光触媒による劣化防止の機能を果たすことができ、上記微粒子層の表面を親水化処理することにより、光触媒粒子および抗菌性粒子の定着性が向上し均一な定着が可能となる。また、本発明によれば、通気性または透水性の多孔質樹脂フィルムを使用することにより、多孔質樹脂フィルムの細孔内の目詰まりを生じることなく、光触媒粒子および抗菌性粒子を定着することができる。そのため、通気性または透水性の機能を利用して空気中或いは水中の汚染物質を流動させながら処理することができ、光触媒粒子および抗菌性粒子への接触機会を増加させ、効率的な処理が可能となる。

【0022】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、文中において部とあるのは、重量部を意味する。

実施例1

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔質フィルム(日東電工株式会社製、商品名NTF1122、公称孔径0.2μm)を、メタノール中及び水中に順次10分ずつ浸漬し、さらに4.1重量%のホウ酸水溶液に10分間浸漬し、細孔内にホウ酸水溶液を含浸させた。このフィルムに出力650Wの低圧水銀ランプ(オーク(株)製;VUV-65B-22-21、波長185nm、254nm)で30分間紫外線照射した後、純水で洗浄し風乾した。このフィルムをXPS法により分析したところ、処理前はF/C=2.0、O/C=0.01であったが、処理後はF/C=1.6、O/C=0.43でありFの比率が減少しOが増加していた。FT-IR分析では、—OH基(3400~3500cm⁻¹)および—COOH基(1700cm⁻¹)が存在していた。このフィルムに二酸化チタンのゾル液(粒径:20nm、アルコール・水溶液、固形分:10%)を含浸し、150℃で30分乾燥させた。乾燥後、重量測定を行なったところ、15%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

【0023】実施例2

実施例1で用いた紫外線照射処理したPTFE多孔質フィルムをテトラエトキシシランゾル溶液(テトラエトキシシラン15部、イソプロピルアルコール450部、水

5部、塩酸0.01部にて調整後24時間放置)に浸漬し100℃で5分間乾燥した。この浸漬工程を5回繰り返し、多孔質フィルムの細孔表面にシリカを形成した以外は、実施例1と同様な操作で二酸化チタンを定着させた。乾燥後、重量測定を行なったところ、15%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

【0024】実施例3

実施例1で用いた紫外線照射処理したPTFE多孔質フィルムをテトラエトキシシランゾル溶液(テトラエトキシシラン15部、イソプロピルアルコール450部、水5部、塩酸0.01部にて調整後24時間放置)に浸漬し100℃で5分間乾燥した。この浸漬工程を5回繰り返し、多孔質フィルムの細孔表面にシリカを形成し、次いでこのフィルムを親水化処理した。このフィルムを親水化処理するため、再度ほう酸水中で、実施例1と同様の低圧水銀ランプで20分間紫外線照射した後純水で洗浄、風乾し、親水化処理フィルムを得た。この親水性フィルムを用いて、透過側を23.5cmHgに減圧して純水を透過させ、純水透過速度を測定したところ9.7mL/cm²/minであった。この状態でフィルム1cm²当たり10リットルの純水濾過を行った後、一旦フィルムを取出し、乾燥器中で60℃で15分間水分を除去した。そして再度濾過装置にセットし、前記と同条件で純水を濾過したところ、純水透過速度は変わらず親水化されていることが確認された。この純水透過速度は未処理の時点(アルコールで湿潤化した後に純水に置換して測定した純水透過速度)に比べて93%で、質量比は1.20であった。この親水性フィルムをXPS法により分析したところ、F/C=1.2、O/C=0.61、Si/C=0.20で、Oのうち5%はOH基に由来していた。また、この親水性フィルムは、FT-IR分析では、-OH基(3400~3500cm⁻¹)および-COOH基(1700cm⁻¹付近)が存在していた。このフィルムに二酸化チタンのゾル液(粒径;50nm、アルコール・水溶液、固形分;10%)を含浸し、150℃で30分乾燥させた。乾燥後、重量測定を行なったところ、18%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

【0025】実施例4

実施例1で用いた紫外線照射処理したPTFE多孔質フィルムをテトラエトキシシランゾル溶液(テトラエトキシシラン15部、イソプロピルアルコール450部、水5部、塩酸0.01部にて調整後24時間放置)に浸漬し100℃で5分間乾燥した。この浸漬工程を5回繰り返し、多孔質フィルムの細孔表面にシリカを形成し、次いでこのフィルムを親水化処理した。このフィルムを親水化処理するため、希フッ酸水溶液(0.1%)に1分間浸漬し、親水化処理した。この親水性フィルムを用いて、透過側を23.5cmHgに減圧して純水を透過させ、純水透過速度を測定したところ8.5mL/cm²

/minであった。この状態でフィルム1cm²当たり10リットルの純水濾過を行った後、一旦フィルムを取出し、乾燥器中で60℃で15分間水分を除去した。そして再度濾過装置にセットし、前記と同条件で純水を濾過したところ、純水透過速度は変わらず親水化されていることが確認された。この純水透過速度は未処理の時点(アルコールで湿潤化した後に純水に置換して測定した純水透過速度)に比べて93%で、質量比は1.20であった。この親水性フィルムをXPS法により分析したところ、F/C=1.0、O/C=0.68、Si/C=0.21で、Oのうち5%はOH基に由来していた。また、この親水性フィルムは、FT-IR分析では、-OH基(3400~3500cm⁻¹)および-COOH基(1700cm⁻¹付近)が存在していた。このフィルムに二酸化チタンのゾル液(粒径;50nm、アルコール・水溶液、固形分;10%)を含浸して、150℃で30分乾燥させた。乾燥後、重量測定を行なったところ、18%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

【0026】実施例5

PTFE多孔質フィルムとして、公称孔径1μm(日東電工株式会社製、商品名NTF1131)を用いた他は実施例3の方法に従い、多孔質フィルムの細孔表面にシリカを形成し、次いでこのフィルムを親水化処理した。この処理したフィルムに、銀ゼオライト(粒径0.1μm)アルコール分散液(含有量10重量%)を浸漬して、100℃で20分乾燥した。乾燥後、重量測定を行なったところ、20%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

【0027】実施例6

実施例1で用いたPTFE多孔質フィルムを、CO₂ガスを使用して8W・sec/cm²、ガス全圧0.05torrの条件下で低温プラズマ放電処理した。このフィルムをアルミニウムエトキシドゾル溶液(アルミニウムエトキシド12部、イソプロピルアルコール450部、水5部、塩酸0.01部にて調整後24時間放置)に浸漬し100℃で5分間乾燥した。この浸漬工程を5回繰り返し、多孔質フィルムの細孔表面にアルミナを形成し、次いでこのフィルムを希フッ酸水溶液(0.1%)に1分間浸漬し、親水化処理した。この親水性フィルムをXPS法により分析したところ、F/C=1.1、O/C=0.65、Al/C=0.30で、Oのうち5%はOH基に由来していた。また、このフィルムはFT-IR分析では、-OH基(3400~3500cm⁻¹)および-COOH基(1700cm⁻¹)が存在していた。このフィルムに二酸化チタンのゾル液(粒径;50nm、アルコール・水溶液、固形分;10%)を含浸して、150℃で30分乾燥させた。乾燥後、重量測定を行なったところ、18%の重量増加が見られ、定着出来ていることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 道本 忠憲

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内